

PRODUCTION OF HIGHLY WATER-ABSORPTIVE POLYMER

Publication number: JP4372604 (A)

Publication date: 1992-12-25

Inventor(s): ITO KIICHI; KADOI SHINJI; YAMAMOTO TETSUYA

Applicant(s): MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO

Classification:






- international: A61L15/60; A61F13/53; C08F2/10; C08F2/44; C08F8/42; C08F20/06; C08F220/04; C08F220/06; C08J3/12; A61L15/16; A61F13/15; C08F2/04; C08F2/44; C08F8/00; C08F20/00; C08F220/00; C08J3/12; (IPC1-7) A61L15/60; C08F2/44; C08F220/06; C08J3/12; C08L33/02

- European: C08F8/42; C08F20/06

Application number: JP19910148857 19910620

Priority number(s): JP19910148857 19910620

Also published as:

 JP3155294 (B2)
 EP0521355 (A1)
 EP0521355 (B1)
 DE69227861 (T2)
 CN1102831 (A)

more >>

Abstract of JP 4372604 (A)

PURPOSE: To obtain a highly water-absorptive polymer having a high water absorption ratio, a high water absorption rate and a high gel strength. **CONSTITUTION:** A process for producing a highly water-absorptive polymer by polymerizing an acrylic monomer in the presence of a salt of a metal selected from among Fe(II), Fe(III), Cu(II), Mn(II), VO(II), Co(II) and Ni(II); and a process for producing a highly water-absorptive polymer by modifying the above obtained polymer with a silane compound in the presence of water. Thus the above purpose can be accomplished.

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

【物件名】

刊行物 2

【添付書類】

266

刊
行
物
2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-372604

(43) 公開日 平成4年(1992)12月25日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 2/44	M C Q	7442-4J		
A 6 1 L 15/60				
C 0 8 F 220/06	M L P	7242-4J		
C 0 8 J 3/12	C E Y Z	9238-4F		
		7633-4C		
			A 6 1 F 13/18	3 0 7 A

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平3-148857

(22) 出願日 平成3年(1991)6月20日

(71) 出願人 000008057

三菱油化株式会社
東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 伊 藤 喜 一

三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株
式会社四日市総合研究所内

(72) 発明者 角 井 伸 次

三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株
式会社四日市総合研究所内

(72) 発明者 山 本 哲 也

三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株
式会社四日市総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 佐藤 一雄 (外2名)

(54) 【発明の名称】 高吸水性ポリマーの製造法

(57) 【要約】

【目的】 高吸水倍率でかつ吸水速度が早く、ゲル強度共に大きな高吸水性ポリマーの提供。

【構成】 アクリル酸系モノマーを重合させ高吸水性ポリマーを製造する際、重合時に Fe (II)、Fe (II I)、Cu (II)、Mn (II)、VO (II)、Co (II) および Ni (II) から選ばれる金属塩化合物を共存させることからなる高吸水性ポリマーの製造法、および得られたこの高吸水性ポリマーを、さらに水の存在下シラン化合物で改質処理することからなる高吸水性ポリマーの製造法。

【効果】 前記の目的が達成される。

(2)

特開平4-372604

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アクリル酸および（または）アクリル酸アルカリ金属塩を主成分とするアクリル酸系モノマーを重合させて高吸水性ポリマーを製造するに際して、重合時にFe (II)、Fe (III)、Cu (II)、Mn (II)、VO (II)、Co (II) およびNi (II) から選ばれる1種または2種以上の金属の塩化合物を共存させることを特徴とする、高吸水性ポリマーの製造法。

【請求項2】 アクリル酸および（または）アクリル酸アルカリ金属塩を主成分とするアクリル酸系モノマーを重合させて高吸水性ポリマーを製造するに際して、重合時にFe (II)、Fe (III)、Cu (II)、Mn (II)、VO (II)、Co (II) およびNi (II) から選ばれる1種または2種以上の金属の塩化合物を共存させて得られたポリマーを、それが粒状の状態において、水の存在下に下記シラン化合物により処理してポリマー表面を改質することを特徴とする、高吸水性ポリマーの製造法。

$X(R)_mSi(Y)_n$

（式中、Xは高吸水性ポリマー中のカルボキシ基および（または）カルボキシレート基と反応しうる官能基を、Rは炭化水素基を、Yは加水分解基を示し、mは0、1または2を示す）

【発明の詳細な説明】

【0001】 【発明の背景】

【産業上の利用分野】 本発明は、高吸水性ポリマーの製造法に関するものである。本発明で得られる高吸水性ポリマーは、純水に対する吸水能力はもちろん、生理食塩水、人工尿等の種々の電解質水溶液に対しても従来にはない吸水能力を示し、しかも吸水速度が大きくゲル強度が強いので、各種の吸水材料、特に衛生材料分野に対して有利に使用することができる。

【0002】

【従来の技術】 近年、高吸水性ポリマーは、生理用品や紙おむつ等の衛生材料分野のみならず、止水剤、結露防止材、さらに鮮度保持材、溶剤脱水材等の産業用途、緑化、農園芸用途等にも実用化されつつあり、今後、応用範囲はさらに拡大されていくと思われる合成ポリマーである。この種の高吸水性ポリマーとしては、酸酐-アクリロニトリルグラフト共重合体の加水分解物、カルボキシメチルセルロース架橋体、ポリアクリル酸（塩）架橋体、アクリル酸（塩）-ビニルアルコール共重合体、ポリエチレンオキシサイド架橋体等が知られている。これらの高吸水性ポリマーに望まれる特性としては、水性液体に接した際の高い吸水倍率や優れた吸水速度が求められ、特に衛生材料として最近急速に普及しつつまた技術的にも高度化しつつある生理用ナプキンや紙おむつ等において重要な要素となっている。しかしながら、上記に示した従来の高吸水性ポリマーのいずれもが満足すべきレベルに到達していないのが現状である。

【0003】 一般的に、高吸水性ポリマーの特性として

2

の吸収倍率と吸水速度およびゲル強度とは相反する性質（即ち、吸収倍率を上げれば上げるほど吸水速度およびゲル強度は小さくなる）であり、いかにこの相反する性質を小さくするかが当業界の最大の技術的課題であった。特に、本発明で用いられるアクリル酸系モノマーを原料として用いる場合、特に開始剤として過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム等過硫酸塩を使用した場合、架橋剤を用いなくとも該モノマー自身が架橋反応を起こしてしまう所謂自己架橋を起こしやすく、このために十分な吸水速度やゲル強度を有しても、吸収倍率において満足しえるレベルのものが得られなかった。

【0004】 上記のような自己架橋を実質的に起こさないで反応を行う方法としては、たとえばモノマー濃度を極端に下げるとか、重合開始剤としてアゾ系開始剤を用いる方法（例えば特開昭58-71907号公報に示された水溶液重合法や特開昭59-62665号公報に示された表面処理方法）がある。しかしながら、前者の方法は生産効率が極端に悪いものとなり、プロセス上採用できないレベルにあり、また、上記従来技術のアゾ系開始剤を用いる方法も本発明者らが知り限り満足し得ない点が見られる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、吸水速度およびゲル強度を高度に保ちつつ、吸水能力が格段に高いアクリル酸系高吸水性ポリマーを、効率よく製造する方法を提供しようとするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 【発明の概要】 【要旨】 本発明者等は、前記問題点を解決する目的で種々検討を重ねた結果、モノマー重合時にFe (II)、Fe (III)、Cu (II)、Mn (II)、VO (II)、Co (II) およびNi (II) から選ばれる1種または2種以上の金属の塩化合物を共存させることにより、純水は勿論のこと種々の電解質水溶液に対しても従来にはない吸水能力を示し、さらに前記シラン化合物でポリマー表面を改質する事により、吸水能力を保持しつつ、吸水速度がはやく、ゲル強度が飛躍的に大きな高吸水性ポリマーが再現性良く得られる事を見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】 即ち、本発明による高吸水性ポリマーの製造法は、アクリル酸および（または）アクリル酸アルカリ金属塩を主成分とするアクリル酸系モノマーを重合させて高吸水性ポリマーを製造するに際して、重合時にFe (II)、Fe (III)、Cu (II)、Mn (II)、VO (II)、Co (II) およびNi (II) から選ばれる1種または2種以上の金属の塩化合物を共存させること、を特徴とするものである。

【0008】 また、本発明によるもう一つの高吸水性ポリマーの製造法は、アクリル酸および（または）アクリル酸アルカリ金属塩を主成分とするアクリル酸系モノマ

(3)

特開平4-372604

一を重合させて高吸水性ポリマーを製造するに際して、重合時にFe(II)、Fe(III)、Cu(II)、Mn(II)、VO(II)、Co(II)およびNi(II)から選ばれる1種または2種以上の金属の塩化合物を共存させて得られたポリマーを、それが粒状の状態において、水の存在下に下記シラン化合物により処理してポリマー表面を改質すること、を特徴とするものである。

$X(R)_mSi(Y)_n$

(式中、Xは高吸水性ポリマー中のカルボキシル基および(または)カルボキシレート基と反応しうる官能基を、Rは炭化水素基を、Yは加水分解基を示し、mは0、1または2を示す)

[0009] <効果>本発明によれば、純水は勿論、種々の電解質水溶液に対しても極めて高い吸水能を示し、更にシラン化合物でポリマー表面を改質する事により、吸水能力を保持しつつ、吸水速度が早く、ゲル強度が特段にすぐれた高吸水性ポリマーが得られる。

[0010] 従って、本発明によって得られた高吸水性ポリマーは、本性質を利用して土壌保水剤等の農園芸分野のみならず、生理用ナプキン、紙おむつ等衛生材料として有利に使用できる。

[0011] [発明の具体的説明] <アクリル酸系モノマー>本発明において使用されるアクリル酸系モノマーは、アクリル酸およびそのアリカリ金属塩等に代表されるアクリル酸系モノマーを主成分として含有するものである。ここで「主成分とする」とは、上記アクリル酸系モノマーが80重量%以上(全モノマー基準)占めることを意味するものである。そのようなアクリル酸系モノマーの好ましい具体例は、アクリル酸系モノマー試料中の全カルボキシル基の20モル%以上、好ましくは50モル%以上、がアルカリ金属塩に中和されているものである。中和度が20モル%未満では、吸水能が小さくなり、またゲル強度も小さいものとなってしまう。中和度の上限は90モル%程度である。ここで言うアルカリ金属塩とは、アクリル酸のカルボキシル基を、アルカリ金属水酸化物、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等で中和させて得られた塩のことである。生成高吸水性ポリマーの性能、価格等の面から言えば、アクリル酸を水酸化ナトリウムにて中和した塩が特に好ましく用いられる。

[0012] このような主成分としてのアクリル酸およびそのアルカリ金属塩には、例えばメタクリル酸(塩)、イタコン酸(塩)、アクリルアミド、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(塩)、2-(メタ)アクリロイルエタンスルホン酸(塩)、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等を共重合させることもできる。ここで、「(メタ)アクリロイル」および「(メタ)アクリレート」とは、「アクリロイル」および「メタクリロイル」、「アクリレート」および「メタクリレート」を総称して示すものである。

[0013] また、上記アクリル酸系モノマーには、架橋剤成分を併用することもできる。架橋剤成分としては、分子内に二個以上の重合性不飽和基を有し、かつ前記アクリル酸系モノマーと共重合性を示す水溶性化合物、例えばN,N'-メチレンビスアクリルアミド、N,N'-メチレンビスメタクリルアミド等のビスアクリルアミド類、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート等の長鎖ジアクリレート類等が一般的であり、且つ好ましい。上記架橋剤成分は、モノマー水溶液に対して、約0.001~0.5重量%、好ましくは約0.005~0.3重量%、の範囲で用いるのが適当である。

[0014] <ラジカル重合開始剤>本発明に従って高吸水性ポリマーを製造する場合にはラジカル重合開始剤を用いるのが普通である。本発明の製造法に於いて用いられるラジカル重合開始剤としては、水溶性のラジカル重合開始剤、例えば、過酸化水素、過酸化水素、過硫酸カリウムや過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩やクメンヒドロペルオキシド等のヒドロペルオキシド、ならびにアゾ系開始剤、就中2,2'-アゾビス-(2-アミジノプロパン)塩酸塩等が好ましい。これらの水溶性ラジカル開始剤は2種以上を併用しても良いし、また、重合開始剤が過酸化水素であるときに、例えば、亜硫酸塩のような還元性物質や、アミン類等を組合せてレドックス型の開始剤にして使用することも可能である。過硫酸塩等は、モノマー水溶液に対して、通常は約0.001~5.0重量%、好ましくは約0.01~1.0重量%、の範囲で用いるのが適当である。

[0015] <金属塩化合物>本発明による第一の高吸水性ポリマーの製造法は、重合時に金属塩化合物を共存させることを重要な特徴とするものである。

[0016] 本発明における金属塩化合物は、Fe(II)、Fe(III)、Cu(II)、Mn(II)、VO(II)、Co(II)およびNi(II)から選ばれる1種または2種以上のもので、具体的には例えばこれらの金属をカチオン側に有する好ましくは水溶性の塩化合物、たとえばハロゲン化物、硫酸塩、硝酸塩、酢酸塩、りん酸塩、クエン酸塩、しゅう酸塩などである。これら金属塩化合物の具体例を挙げれば、(イ) 塩化鉄(III)、酢酸鉄(III)、りん酸鉄(III)、硫酸鉄(III)、硝酸鉄(III)、クエン酸鉄(III)、(ロ) 塩化鉄(II)、乳酸鉄(II)、しゅう酸鉄(II)、硫酸鉄(II)、(ハ) 塩化銅(II)、臭化銅(II)、硫酸銅(II)、硝酸銅(II)、酢酸銅(II)、(ニ) 塩化マンガン(II)、臭化マンガン(II)、硝酸マンガン(II)、硫酸マンガン(II)、(ホ) 硫酸バナジル(II)、しゅう酸バナジル(II)、(ヘ) 塩化コバルト(II)、酢酸コバルト(II)、硫酸コバルト(II)アンモニウム、硝酸コバルト(II)、りん酸コバルト(II)、(ト) 塩化ニッケル(II)、硫酸ニッケル(II)

(4)

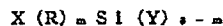
特開平4-372604

5

I)、硝酸ニッケル(II)、酢酸ニッケル(II)等である。これらのある種のものは水和物として存在するものがあるが、そのような化合物も本発明の金属塩化合物の範疇に入るものである。

【0017】本発明においては、これらの金属塩化合物の中でも特に鉄(III)、銅(II)、及びバナジル(II)化合物が好ましいものとして挙げられる。これら金属塩化合物は、その金属がいずれも複数の原子価を持つ金属の化合物であり、従ってそのうちの低原子価化合物には過酸化物重合開始剤に対して還元剤成分として組合されてレドックス系を形成するものとして知られているものもある。たとえば硫酸第一鉄と過酸化水素と組合せてなる所謂フenton試薬は、レドックス系開始剤の一つの具体例として知られている。

【0018】しかし、本発明による金属塩化合物使用による効果は、レドックス系の形成によるものとは考えられない。何故ならば、高原子価あるいは酸化/還元の変換を行ない難いと考えられるFe(III)、Cu(II)およびVO(II)を好ましい金属種としていているところからも明らかなように、本発明による効果、すなわち、抵抗的であった高吸水性ポリマーの吸水倍率と吸水速度およびゲル強度との同時向上、は当該金属塩化合物が低原子*



(但し、式中、Xは高吸水性ポリマー中のカルボキシル基および(または)カルボキシレート基と反応しうる官能基を示し、Rは炭化水素基を示し、Yは加水分解性基を示し、mは0、1または2を示す)

【0021】ここで、高吸水性ポリマーのカルボキシル基および(または)カルボキシレート基と反応しうる官能基Xとしては、例えばグリシジル基、アミノ基およびメルカプト基等を含有する有機基が挙げられ、炭化水素基Rとしては、例えばメチル基およびエチル基等の低級アルキル基が挙げられ、また加水分解性基Yとしては、例えばアルコキシ基およびアセトキシ基等が挙げられる。

【0022】従って、式(1)のシラン化合物の例としては、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルメチルジメトキシシラン、オクタデシルジメチル(8-(トリメトキシシリル)プロピル)アノモニウムクロライド等が挙げられる。

【0023】本発明におけるシラン化合物の使用量は、

6

*価化合物であるということとは全く無関係に実現されるからである。特に金属塩化合物使用による本発明のこの効果は、金属塩化合物使用によって得られたポリマー粒子を特定のシラン化合物で処理する場合に顕著である。

このような本発明による効果は、金属塩化合物が低原子価化合物である場合であっても、思いがけなかったことと思料されるものである。なお、シラン化合物による処理を要件としない第一の発明にあっては、レドックス重合開始剤との差を明らかにする意味において、金属塩化合物は当該金属が高原子価の状態にあるものあるいはオキシ塩化物であるもの、が好ましいということが出来る。なお、シラン化合物による処理を要件とする第二の発明の場合も、金属塩化合物は当該金属が高原子価の状態にあるものあるいはオキシ塩化物であるもの、が好ましいということが出来る。

【0019】<シラン化合物>本発明による第二の高吸水性ポリマーの製造法は、重合時に前記金属塩化合物を共存させ、得られたポリマーをシラン化合物により処理してポリマー表面を改質することを重要な特徴とするものである。

【0020】本発明において用いられるシラン化合物は、下記式(1)で表される化合物である。

(1)

高吸水性ポリマーの種類、そこに存在する水の量等によっても多少異なってくるが、通常、高吸水性ポリマーに対して0.001~10重量%、好ましくは0.01~3重量%、である。同使用量が少なすぎると吸水速度およびゲル強度の向上効果が得られなくなるし、多すぎると処理後のポリマーの吸水倍率が低下する。

【0024】また、本発明においてはシラン化合物とともに、さらに一般的にシラノール縮合触媒として知られている化合物、例えばジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジオクトエート等添加して処理することもでき、そのような処理を行えばより効果的に吸水速度の制御された高吸水性ポリマーを得ることができる。このシラノール縮合触媒の使用量は、シラン化合物に対して、通常0.1~500重量%、好ましくは1~100重量%、である。

【0025】<重合>本発明では、一般に、アクリル酸系モノマーを重合させることからなる方法が採用される。そのような方法は高吸水性ポリマーの製造法として周知のものであって、具体的には、モノマー水溶液を界面活性剤の存在または不存在下で炭化水素溶媒中に懸濁させて重合を行う逆相懸濁重合法、およびモノマー水溶液自体を重合させる水溶液重合法が一般的である。モノマー水溶液を形成させるのに使用した水の除去が容易であるという観点から、前者の逆相懸濁重合法が特に好ましい。逆相懸濁重合法によれば、高吸水性ポリマーは粒状で得られる(通常平均粒径50~200 μ m程度)。アクリル酸およびそのアルカリ金属塩の溶液中での濃度

(5)

特開平4-372604

7

は、20～80%、特に30～60%、であることが好ましい。

【0026】前記金属塩化合物は、いずれの重合方法に於いてもアクリル酸系モノマー水溶液を調製する段階で添加するのが普通である。金属塩化合物の添加量は、モノマー濃度や中和度にも依存するが、一般的にはアクリル酸系モノマーに対して0.0001～3重量%、好ましくは0.001～1重量%、である。

【0027】＜表面改質＞表面改質は、高吸水性ポリマーが改質対象としての表面を有する形態のときに行なうことになるが、そのような形態の代表的なのは逆相懸濁重合法によって得られたような粒状の形態である。

【0028】従って、本発明での好ましい実施態様においては、重合後のポリマーを通常引きついで前記のシラン化合物により処理してポリマーの表面を改質する。このとき重要な一つの条件は、ポリマー中の水分濃度が一般的には1～100重量%、好ましくは10～50重量%、とすることにある。このシラン化合物による処理は、上記水分濃度下直接シラン化合物を添加して処理を行っても良いし、n-ヘキサン、シクロヘキサン、n-ヘプタン等の疎水性有機溶媒、メタノール、エタノール、アセトン等の親水性溶媒等の不活性溶媒下、スラリー状に行っても良い。また、前述した様に、本発明ではシラン化合物と共に、さらに一般的にシラノール縮合触媒として知られているジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジオクトエート等を添加して処理すれば、より効果的に改質が行われる。このシラノール縮合触媒の使用量は、通常シラン化合物に対して1～500重量%、好ましくは1～100重量%、である。

【0029】本発明における水の存在下のシラン化合物による処理温度は、シラン化合物の種類、シラノール縮合触媒の量、不活性溶媒の種類と量、水の存在量、および高吸水性ポリマーの種類等によっても異なり、一概に規定できないが、通常20～180℃、好ましくは50～150℃、の範囲から適宜に設定される。

【0030】シラン化合物による処理時間も、一概に規定できないが、通常0.5～6時間の範囲にある。必要に応じて行われるシラン化合物による処理の完結は、処理温度を例えば100℃以上の高温に保持すること、あるいは蒸発により水分を除去することなどにより達成される。

【0031】シラン化合物により処理されたポリマーは、そのまゝ、あるいは、水分を除去して、場合により不活性溶媒による洗浄を経て、目的とする高吸水性ポリマーとすることができる。

【0032】

【実施例】以下の実施例は、本発明をより具体的に説明するためのものである。なお、高吸水性ポリマーの各性能は、以下の方法に従い測定したものである。

8

【0033】＜吸水倍率＞①純水吸水倍率

純水1000cc中に高吸水性ポリマー約0.2gを精秤し、マグネットスターラーで攪拌しながら1時間吸水させる。吸水後、100メッシュふるいで15分水切りをした後、膨潤ゲルの重量を測定し、下記式に従って純水吸水倍率を算出した。

$$\text{純水吸水倍率} = \frac{\text{膨潤ゲル重量 (g)}}{\text{乾ポリマー重量 (g)}}$$

【0034】②生食水吸水倍率

高吸水性ポリマー約0.5gを精秤し、250メッシュのナイロン袋（20cm×10cmの大きさ）に入れ、500ccの0.9%生理食塩水に1時間浸漬する。その後、ナイロン袋を引き上げ、16分水切りした後、重量を測定し、プランク補正して前記式と同様にして生食水吸水倍率を算出した。

【0035】③人工尿吸水倍率

高吸水性ポリマー約0.5gを精秤し、250メッシュのナイロン袋（20cm×10cmの大きさ）に入れ、500ccの人工尿に1時間浸漬する。その後、ナイロン袋を引き上げ、15分水切りした後、重量を測定し、プランク補正して前記式と同様にして人工尿吸水倍率を算出した。

【0036】＜ゲル強度＞高吸水性ポリマー0.5gに純水100gを吸水させ（200倍吸水）、吸水後のゲルをレオメーター（不動工業NMR-2002J型）にて、セルがゲルに入り込む時点の力をゲル強度とした。

【0037】＜吸水速度＞図1に示す装置を用いて測定した。高吸水性ポリマー1gを小穴の開いた支持板上の不織布上に置く。下方より人工尿を接触させたときに、高吸水性ポリマーが吸収した人工尿の重量を測定した。開始後、10分間に吸収した人工尿の量をもって吸水速度とした。

【0038】【実施例1～39】下記の製造例A～Oに示した手順においてモノマー水溶液を調製する際に、後記表1に示すように種々の金属塩化合物ならびに必要な架橋剤を添加して、同製造例に従って高吸水性ポリマーを製造した。

【0039】＜製造例A＞攪拌機、還流冷却機、温度計、窒素ガス導入管を付設した容量500mlの四つ口丸底フラスコに、シクロヘキサン121gを入れ、ソルビタンモノステアレート0.9gを添加して溶解させた後、窒素ガスを吹込み、溶存酸素を追い出した。

【0040】別に、容量300mlのゴンカルビーカー中でアクリル酸30gを外周より氷冷しながら、これに水79.65gに溶解させた12.3gの純度95%の水酸化ナトリウムを加えて、カルボキシル基の70%を中和した。この場合の水に対するモノマー濃度は、中和後のモノマー濃度として、30重量%に相当する。次いで、所定量の架橋剤及び過硫酸カリウム0.104gを加えて溶解した後、窒素ガスを吹込んで溶存酸素を追い

(6)

特開平4-372604

9

出した。

【0041】前記の四つ口丸底フラスコの内容物に、この容量300mlのコニカルビーカーの内容物を添加し、撹拌して分散させ、窒素ガスをバブリングさせながら油浴によりフラスコ内温を昇温させたところ、60℃付近に達してから内温が急激に上昇し、数十分後75℃に達した。次いで、その内温を60～65℃に保持し、かつ撹拌しながら3時間反応させた。尚、撹拌は250rpmで行ない、3時間反応させたのち、撹拌を停止すると、湿潤ポリマー粒子が丸底フラスコの底に沈降したので、デカンテーションでシクロヘキサン相と容易に分離できた。分離した湿潤ポリマーを減圧乾燥機に移し、80～90℃に加熱して付着したシクロヘキサン及び水を除去したところ、さらさらとした粉末ポリマー40gが得られた。

【0042】＜製造例B＞撹拌機、還流冷却機、温度計、窒素ガス導入管を付した容量500mlの四つ口丸底フラスコに、シクロヘキサン121gを入れ、ソルビタンモノステアレート0.9gを添加して溶解させた後、窒素ガスを吹込み、溶存酸素を追い出した。

【0043】別に、容量300mlのコニカルビーカー中でアクリル酸30gを外部より氷冷しながら、これに水48.74gに溶解させた12.3gの純度95%の水酸化ナトリウムを加えて、カルボキシル基の70%を中和した。この場合の水に対するモノマー濃度は、中和後のモノマー濃度として、40重量%に相当する。次いで、所定量の架橋剤及び、過硫酸カリウム0.104gを加えて溶解した後、窒素ガスを吹込んで溶存酸素を追い出した。

【0044】前記の四つ口丸底フラスコの内容物に、この容量300mlのコニカルビーカーの内容物を添加し、撹拌して分散させ、窒素ガスをバブリングさせながら油浴によりフラスコ内温を昇温させたところ、60℃付近に達してから内温が急激に上昇し、数十分後75℃に達した。次いで、その内温を60～65℃に保持し、かつ撹拌しながら3時間反応させた。尚、撹拌は250rpmで行ない、3時間反応させたのち、撹拌を停止すると、湿潤ポリマー粒子が丸底フラスコの底に沈降したので、デカンテーションでシクロヘキサン相と容易に分離できた。分離した湿潤ポリマーを減圧乾燥機に移し、80～90℃に加熱して付着したシクロヘキサン及び水を除去したところ、さらさらとした粉末ポリマー40gが得られた。

【0045】＜製造例C＞アクリル酸30gを容量100mlのフラスコに入れ、氷冷しながら撹拌下に22.6重量%の水酸化ナトリウム水溶液58.7gを滴下して、アクリル酸の80%を中和させた。次いで、これに過硫酸カリウム0.1gを加え、撹拌して室温で溶解させた。

【0046】別に、予め系内を窒素ガス置換した還流冷

10

却器付きの500mlフラスコに、シクロヘキサン163.4g及びソルビタンモノラウレート1.9gを仕込み、室温で撹拌して界面活性剤を溶解させた後、前記のフラスコ内容物を滴下して懸濁させた。再び系内を窒素ガスで十分に置換した後、昇温して油浴温度を55～60℃に保持しながら、3時間反応させた。生成した重合液を減圧下で蒸発乾燥することにより、微粒状の乾燥ポリマーを得た。

【0047】＜製造例D＞撹拌機、還流冷却機、滴下ポート、窒素ガス導入管を付した500mlの四つ口丸底フラスコに、n-ヘキサン228mlを入れ、ソルビタンモノステアレート1.8gを添加して溶解させた後、窒素ガスを吹き込んで溶存酸素を追い出した。

【0048】別に容量300mlのコニカルビーカー中で、アクリル酸30gを外部より氷冷しながら、これに水39gに溶解した13.1gの純度95%の水酸化ナトリウムの水溶液を加えて、カルボキシル基の70%を中和した。水相中のモノマー濃度は45重量%であった。次いで、過硫酸カリウム0.1gを加えて溶解したのち、窒素ガスを吹込んで溶存する酸素を追い出した。

【0049】前記の四つ口丸底フラスコの内容物に、この容量300mlのコニカルビーカー内容物を添加し、撹拌して分散させ、窒素ガスを少量ずつ導入しながら、油浴により、フラスコの内温を60～65℃に保持しながら、6時間反応を行なわせた。

【0050】反応後、撹拌を停止すると、湿潤ポリマー粒子が丸底フラスコの底に沈降した。n-ヘキサンを減圧下で留去し、残った湿潤ポリマーを80～90℃の温度で減圧下で乾燥させたところ、さらさらとした粉末ポリマー40gが得られた。

【0051】＜製造例E＞カルボキシル基の75%をナトリウム塩に中和したアクリル酸及び所定量の架橋剤からなるアクリル酸塩系モノマーの43%水溶液100gを、過硫酸アンモニウム0.015g及び重硫酸水素ナトリウム0.005gを用いて窒素雰囲気中65℃で静置重合してゲル状含水ポリマーを得た。この含水ポリマーを減圧下で110℃にて乾燥させた後、ミキサー型粉砕機で粉砕して、粉末状ポリマーを得た。

【0052】＜製造例F＞アクリル酸30gを脱イオン水9.24gに加え、さらに中和剤として純度85%の水酸化カリウム20.6g及び所定量の架橋剤とを順次に添加して濃度70重量%のアクリル酸カリウム水溶液（中和度75%）を調製した。

【0053】この水溶液を70℃に保温し、これに水1.0gに2,2'-アゾビス(2-アミノプロパン)二塩酸塩0.208gを溶解した溶液を加え、直ちに内径約10cmの円筒状反応器の底表面上に流下延展させた（反応器は予め70℃に保持しておいた）。数秒後に重合が開始され、約1分以内に反応が完結し、重合熱

11

で発泡した乾燥ポリマーが得られ、これを粉碎して粉末状ポリマーとした。

【0054】＜製造例G＞攪拌機、還流冷却機、温度計、窒素ガス導入管を付設した容量500mlの四つ口丸底フラスコに、シクロヘキサン121gを入れ、ソルビタンモノステアレート0.9gを添加して溶解させた後、窒素ガスを吹込み、溶存酸素を追い出した。

【0055】別に、容量300mlのコニカルビーカー中でアクリル酸45gを外部より氷冷しながら、これに水6.4gに溶解させた70.02gの25%の水酸化ナトリウムを加えて、カルボキシル基の70%を中和した。この場合の水に対するモノマー濃度は、中和後のモノマー濃度として、45重量%に相当する。次いで、所定量の架橋剤及び、過硫酸カリウム0.032gを加えて溶解した後、窒素ガスを吹込んで溶存酸素を追い出した。

【0056】前記の四つ口丸底フラスコの内容物に、この容量300mlのコニカルビーカーの内容物を添加し、攪拌して分散させ、窒素ガスをバブリングさせながら油浴によりフラスコ内温を昇温させたと、60℃付近に達してから内温が急激に上昇し、数十分後75℃に達した。次いで、その内温を60～65℃に保持し、かつ攪拌しながら3時間反応させた。尚、攪拌は250rpmで行ない、3時間反応させたのち、攪拌を停止すると、湿潤ポリマー粒子が丸底フラスコの底に沈降したので、デカンテーションでシクロヘキサン相と容易に分離できた。分離した湿潤ポリマーを減圧乾燥機に移し、80～90℃に加熱して付着したシクロヘキサン及び水を除去したところ、さらさらとした粉末ポリマー40gが得られた。

【0057】＜製造例H＞攪拌機、還流冷却機、温度計、窒素ガス導入管を付設した容量500mlの四つ口丸底フラスコに、シクロヘキサン121gを入れ、ソルビタンモノステアレート0.9gを添加して溶解させた後、窒素ガスを吹込み、溶存酸素を追い出した。

【0058】別に、容量300mlのコニカルビーカー中でアクリル酸45gを外部より氷冷しながら、これに水6.4gに溶解させた70.02gの25%の水酸化ナトリウムを加えて、カルボキシル基の70%を中和した。この場合の水に対するモノマー濃度は、中和後のモノマー濃度として、45重量%に相当する。次いで、所定量の架橋剤及び、過硫酸カリウム0.05gを加えて溶解した後、窒素ガスを吹込んで溶存酸素を追い出した。

【0059】前記の四つ口丸底フラスコの内容物に、この容量300mlのコニカルビーカーの内容物を添加し、

(7)

特開平4-372604

12

攪拌して分散させ、窒素ガスをバブリングさせながら油浴によりフラスコ内温を昇温させたと、60℃付近に達してから内温が急激に上昇し、数十分後75℃に達した。次いで、その内温を60～65℃に保持し、かつ攪拌しながら3時間反応させた。尚、攪拌は250rpmで行なった。

【0060】次いで、油浴の温度を上げ、フラスコ内のシクロヘキサンとの共沸により脱水を行い、ポリマー中の水分濃度を対ポリマー25重量%とした。次いでフラスコ内温度を60℃とし、シラン化合物としてγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランを0.12g、またシラノール触媒としてジブチル錫ジラウレート0.273gを夫々攪拌下添加し、表面処理を60℃にて1時間行なった。次いで油浴の温度を105℃とし、シクロヘキサンおよび水を蒸発させて、改質処理を完了させた。

【0061】次に、別に新しくシクロヘキサンを150g採りこれを60℃とし、上記改質処理後のポリマーを洗浄した。得られたポリマーを減圧乾燥機に移し、80～90℃にて乾燥させてさらさらとした高吸水性ポリマーを得た。

【0062】＜製造例I～O＞製造例A～Gで得られた各ポリマーをシラン化合物を用いて表面改質した。即ち、300ccナフ型フラスコにポリマー40g入れ、これに水10gを注入し、吸収させる。これにシクロヘキサン50g、シラン化合物としてγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン0.088g、触媒としてジブチル錫ジラウレート0.2g夫々添加して、油浴中60℃にて1時間処理した。次いで、油浴の温度を105℃とし、シクロヘキサン及び水を蒸発させ、表面改質を完了させた。

【0063】別に、新しくシクロヘキサン110g採り、これを60℃とし、上記表面改質後のポリマーを洗浄した。得られたポリマーを減圧乾燥機に移し、80～90℃にて乾燥させるとさらさらとした粉末ポリマーが得られた。

【0064】〔比較例1～16〕金属塩化合物を添加せずに製造例A～Oに従って製造した高吸水性ポリマーを比較例（比較例1～16）とし、表2にまとめた。

【0065】〔高吸水性ポリマーの性能〕表3および表4は、表1、表2に示した実施例1～39及び比較例1～16によって重合させた高吸水性ポリマーの純水、生食水、人工尿の吸水倍率、ゲル強度、及び吸水速度の結果を示すものである。

【0066】

表 1

製造例 種 類	金 属 塩 化 合 物		架 橋 剤 *	
	種 類	添 加 量 (重量%, 対 種 類)	種 類	添 加 量 (重量%, 対 種 類)

(8)

特開平4-372604

13				14	
		モノマー)		モノマー)	
実施例 1	A	塩化鉄(III) 六水和物	0.0219	MBA	0.114
" 2	A	"	0.0219	MBA	0.057
" 3	A	塩化鉄(II) n水和物	0.0219	MBA	0.114
" 4	B	塩化鉄(III) 六水和物	0.0219	MBA	0.038
" 5	B	"	0.0440	MBA	0.038
" 6	C	塩化鉄(III) 六水和物	0.0110	-	-
" 7	C	"	0.0219	-	-
" 8	D	塩化鉄(III) 六水和物	0.0219	-	-
" 9	D	塩化鉄(III) 六水和物	0.0440	-	-
" 10	E	塩化鉄(III) 六水和物	0.0219	MBA	0.038
" 11	E	"	0.0219	A-600	0.084
" 12	F	塩化鉄(III) 六水和物	0.0219	MBA	0.228
" 13	F	"	0.0219	MBA	0.114
" 14	F	"	0.0219	MBA	0.057
" 15	G	塩化鉄(III) 六水和物	0.0058	MBA	0.014
" 16	G	"	0.0058	MBA	0.018
" 17	G	"	0.0146	MBA	0.018
" 18	G	"	0.0293	MBA	0.050
" 19	G	塩化鉄(II) n水和物	0.0108	MBA	0.014
" 20	G	硫酸鉄(III) n水和物	0.0055	MBA	0.014
" 21	G	りん酸鉄(III) n水和物	0.0146	MBA	0.014
" 22	G	酢酸銅(II) 一水和物	0.0018	MBA	0.038
" 23	G	塩化マンガン(II) 四水和物	0.0108	MBA	0.014
" 24	G	硫酸バナジル(II) n水和物	0.0055	MBA	0.014
" 25	G	塩化コバルト(II) 六水和物	0.0330	MBA	0.014
" 26	G	塩化ニッケル(II)	0.0360	MBA	0.014
" 27	G	塩化鉄(III) 六水和物	0.0058	A-600	0.040
" 28	H	塩化鉄(III) 六水和物	0.0058	MBA	0.018
" 29	I	塩化鉄(III) 六水和物	0.0219	MBA	0.114
" 30	J	塩化鉄(III) 六水和物	0.0219	MBA	0.038
" 31	K	塩化鉄(III) 六水和物	0.0219	-	-
" 32	L	塩化鉄(III) 六水和物	0.0219	-	-
" 33	M	塩化鉄(III) 六水和物	0.0219	MBA	0.038
" 34	N	塩化鉄(III) 六水和物	0.0219	MBA	0.114
" 35	O	塩化鉄(III) 六水和物	0.0058	MBA	0.018
" 36	O	硫酸鉄(III) n水和物	0.0055	MBA	0.014
" 37	O	りん酸鉄(III) n水和物	0.0146	MBA	0.014
" 38	O	酢酸銅(II) 一水和物	0.0018	MBA	0.038
" 39	O	硫酸バナジル(II) n水和物	0.0055	MBA	0.014

*MBA...N, N'-メチレンビスアクリルアミド 14)

A-600...ポリエチレングリコールジアクリレート (n= [0067])

表 2		架 橋 剤 *	
		種 類 添加量 (重量%, 対モノマー)	
比較例 1	A	MBA	0.114
" 2	B	MBA	0.038
" 3	C	-	-
" 4	D	-	-
" 5	E	MBA	0.038

(9)

特開平4-372604

15

16

# 6	F	MBA	0.114
# 7	G	MBA	0.014
# 8	G	MBA	0.038
# 9	H	MBA	0.018
# 10	I	MBA	0.114
# 11	J	MBA	0.038
# 12	K	-	-
# 13	L	-	-
# 14	M	MBA	0.038
# 15	N	MBA	0.114
# 16	O	MBA	0.014

[0068]

表 3

試料	吸水倍率 (g/g)			ゲル強度 (g/cm ²)	吸水速度 (g/g)
	純水	生食水	人工尿		
1	842	70.5	51.6	3.2	11.5
2	1058	85.1	65.0	1.5	8.2
3	754	68.8	45.9	3.1	9.8
4	891	72.7	53.1	2.6	10.5
5	1088	81.5	63.2	1.8	8.1
6	894	71.3	51.5	2.8	8.8
7	995	78.9	59.5	2.1	7.6
8	803	70.2	49.9	1.9	9.5
9	1001	80.1	63.3	2.1	11.2
10	789	<u>68.1</u>	48.2	2.9	10.5
11	742	66.5	45.3	2.5	9.4
12	915	61.3	52.5	2.1	8.9
13	1021	<u>63.3</u>	55.5	1.8	8.5
14	1152	65.2	57.8	1.5	7.2
15	1251	90.5	72.0	1.5	7.5
16	1054	85.2	56.0	1.6	8.1
17	1282	89.9	68.2	1.3	6.5
18	1152	81.6	61.2	1.5	7.8
19	891	71.5	49.5	1.2	6.8
20	1129	82.1	56.0	1.5	9.2
21	1005	81.1	52.0	1.3	7.2
22	927	80.5	51.0	1.2	8.5
23	795	61.2	45.0	3.1	9.8
24	1015	80.9	56.0	1.2	8.5
25	747	59.5	42.0	4.5	10.2
26	723	58.2	43.0	3.6	9.8
27	988	79.9	55.1	1.8	7.7
28	894	76.2	52.0	8.9	35.6
29	792	65.1	50.5	9.2	41.5
30	791	63.2	48.5	11.3	42.3
31	789	61.3	45.5	10.5	40.8
32	755	65.1	45.3	11.2	39.8
33	650	60.2	45.5	13.1	41.2
34	895	57.5	50.5	10.2	43.2

(10)

特開平4-372604

17						
35	921	65.8	51.2	9.9	45.2	
36	1021	67.2	53.2	8.9	40.8	
37	895	77.2	51.0	7.9	40.5	
38	855	72.1	48.6	9.5	41.5	
39	981	75.5	51.2	10.3	43.2	

[0069]

比較例	吸水倍率 (g/g)			ゲル強度 (g/cm ²)	吸水速度 (g/g)
	純水	生食水	人工尿		
1	628	47.1	38.2	3.8	8.6
2	592	48.2	39.5	3.2	7.1
3	452	38.2	25.8	4.2	10.1
4	415	37.5	23.3	3.8	11.2
5	582	47.2	35.1	3.3	13.2
6	685	50.2	40.2	2.9	12.2
7	895	63.2	48.0	3.2	8.5
8	581	42.1	35.0	4.5	13.2
9	601	49.1	38.0	8.9	32.3
10	584	44.2	33.2	9.1	28.8
11	495	45.1	33.2	8.9	25.5
12	432	35.1	22.3	5.5	22.9
13	382	35.6	21.2	8.9	23.3
14	554	42.2	33.3	7.9	25.1
15	651	45.8	35.1	10.2	30.5
16	795	53.1	41.2	11.2	32.5

[0070]

【発明の効果】前記の表3及び表4に示される様に、本発明の製造法では、モノマー重合時に特定の金属塩化合物を共存させることにより、純水は勿論、種々の電解質水溶液に対しても極めて高い吸水能を示し、更にシラン化合物でポリマー表面を改質する事により、吸水能力を保持しつつ、吸水速度が早く、ゲル強度が特段にすぐれた高吸水性ポリマーが得られ、従って、本発明によって得られた高吸水性ポリマーは、本性質を利用して土壌保水剤等の農園芸分野のみならず、生理用ナプキン、紙おむつ等衛生材料として有利に使用できることは、「課題を解決するための手段」の項において前記したところである。

【図面の簡単な説明】

【図1】高吸水性ポリマーの吸水速度を測定するのに使用した装置の概略を示す図。

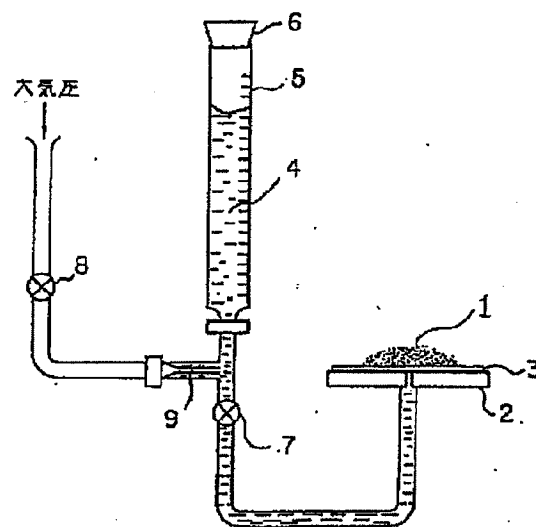
【符号の説明】

- 1 高吸水性ポリマー (1g)
- 2 小穴のあいた支持板
- 3 不織布
- 4 人工尿
- 5 ビュレット
- 6 ゴム栓
- 7 パルプ
- 8 パルプ
- 9 空気入口

(11)

特開平4-372604

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁵
// C 0 8 L 33:02

識別記号 庁内整理番号
7242-4J

F I

技術表示箇所